

4096-92

KÖZZÉTÉTELI A
PÉLDÁNY

1000

63146

Eljárás alkadiénkarbonsavamid-származékok előállítására, hatóanyagként ezeket a vegyületeket tartalmazó inszekticid és akaricid készítmények előállítására.

Roussel-Uclaf, Párizs, Franciaország

A bejelentés napja: 1992. 12. 22.

Elsőbbsége: 1991. 12. 23. (811 439) US

K I V O N A T

A találmány szerinti ~~pesticid~~ készítmények hatóanyagának ~~anyagát képező vegyületek~~ (I) általános képletében

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy $R_6-C\equiv C-$ általános képletű csoport, ahol

R_6 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-

-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy
1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva
és

X₁ jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom.



4096-92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

63146

NSZOF:

C07 C 233/11

A 01 N 37/18

~~PESTICID-KÉSZÍTMÉNYEK~~

Eljárás alkadienkarbonsavamid-származékok előállítására,
hatóanyagként ezeket a vegyületeket tartalmazó inszekticid
és akaricid készítmények és alkalmazásuk

Roussel-Uclaf, Párizs, Franciaország

Feltalálók:

BLADE, Robert J., ~~Beckenham, Kent,~~ London, GB

COCKRILL, George S., ~~Beckenham, Kent,~~ Tring, Herts., GB

~~Nagy-Britannia,~~ Hertfordshire GB

A bejelentés napja: 1992. 12. 22.

Elsőbbsége: 1991. 12. 23. (811 439) US

~~Amerikai Egyesült Államok~~

A találmány peszticid hatású vegyületekre, az előállításukra szolgáló eljárásra, a fenti vegyületeket tartalmazó készítményekre és kártevők elleni alkalmazásukra vonatkozik.

Peszticidként vagy inszekticidként ismertek az olyan telítetlen amidok, amelyek 1 - legalább 10 szénatomot tartalmazó metilénláncot tartalmaznak, amely adott esetben legalább egy oxigénatomot vagy egy további metiléncsoportot is tartalmaz, és különféle végcsoportokkal rendelkeznek, így például szubsztituált fenilcsoporttal [228 222, 194 764 és 225 011 számú európai szabadalmi leírások; 57-212 150 számú japán szabadalmi leírás; Meisters és Wailes: Aust. J. Chem. 19, 1215 (1966); Vig és munkatársai: J. Ind. Chem. Soc. 51(9), 817 (1974)]; piridilcsoporttal (269 457 számú európai szabadalmi leírás) vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszerrel (143 593 és 228 853 számú európai szabadalmi leírások); dihalogén-vinil-csoporttal vagy adott esetben szubsztituált etinilcsoporttal (228 222 számú európai szabadalmi leírás).

Nem írtak le azonban olyan vegyületeket, amelyekben a dién egységet a végcsoporttal egy közbenső cikloalkilcsoport köti össze.

H. O. Huisman és munkatársai bizonyos 5-(2,6,6-trimetil-ciklohexenil)-2,4-pentadién-amidokat mint inszekticideket ismertetnek [Rev. trav. chim. 77, 97-102 (1958)].

A 369 762 számon publikált európai szabadalmi leírásban (az SN 07/436803 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés megfelelője) ismertetik az (A) általános képletű vegyületeket és azok sóit, a fenti képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált

biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy $R_6-C\equiv C-$ általános képletű csoport, ahol

R_6 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

Q_1 jelentése 1,2-ciklopropil-gyűrű, amely adott esetben egy vagy több alábbi 1-3 szénatomos alkilcsoporttal, halogénatommal, 1-3 szénatomos halogén-alkil-csoporttal, alkinilcsoporttal vagy cianocsoporttal lehet szubsztituálva;

R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

X jelentése oxigén vagy kénatom; és

R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva.

Felismertük, hogy az (A) általános képletű vegyületek bizonyos enantiomerjei meglepően nagy inszekticid aktivitással rendelkeznek az egyéb izomerekhez viszonyítva. Ennek megfelelően a találmány az (I) általános képletű vegyületekre vo-

natkozik, a képletben

Q és R₁-R₅ jelentése a fent megadott, és

X₁ jelentése hidrogénatom, fluor- vagy klóratom.

Ha Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, ez fenil-, piridil- vagy tienilcsoport lehet, előnyösen fenilcsoport. Ha Q jelentése biciklusos gyűrűrendszer, ez előnyösen naftilcsoportot jelent.

Abban az esetben, ha Q jelentése szubsztituált aromás rendszer, az aromás rendszer 1-4 szubsztituenst tartalmazhat, amelyet a következő csoportok közül választhatunk: 1-6 szénatomos szénhidrogéncsoport, 1-6 szénatomos alkoxics csoport vagy metilén-dioxi-csoport, amelyek mindegyike adott esetben 1-3 halogénatommal vagy halogénatommal, cianocsoporttal vagy nitrocsoporttal lehet szubsztituálva, vagy a szubsztituens egy -S(O)_nR₇ általános képletű csoport, ahol

n értéke 0, 1 vagy 2, és

R₇ jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, amely adott esetben egy vagy több halogénatommal lehet szubsztituálva, vagy R⁷ jelentése adott esetben egy vagy két 1-6 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált aminocsoport, vagy a szubsztituens egy -NR₈R₉ általános képletű csoport, ahol

R₈ és R₉ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom,

1-6 szénatomos alkilcsoport, vagy

-COR₁₀ általános képletű csoport, ahol

R₁₀ jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport.

A Q gyűrűrendszer rendszerint legfeljebb három szubsztituenst tartalmaz, és célszerűen szubsztituálatlan vagy

egy, két vagy három szubsztituenssel, például halogénatommal vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoporttal, mint például trifluor-metil-csoporttal van szubsztituálva. A Q gyűrűrendszeren a szubsztituensek helyzete a gyűrűrendszer természetétől függ, ha Q jelentése 6-tagú gyűrű, előnyös a 3-as, 4-es vagy 5-ös helyzetű szubsztitúció.

R_2 , R_3 , R_4 és R_5 előnyösen hidrogénatomot, metilcsoportot vagy fluoratomot jelent. A kettős kötések térhelyezete előnyösen (E). Ha R_3 vagy R_5 jelentése fluoratom, akkor azon kettős kötés sztereokémiai helyzete, amelyhez az R_3 vagy R_5 kapcsolódik, előnyösen (Z). Előnyösen R_2 hidrogénatomot, R_3 hidrogénatomot vagy fluoratomot, R_5 hidrogénatomot vagy fluoratomot, R_4 hidrogénatomot vagy 1-4 szénatomos alkilcsoportot, legelőnyösebben metilcsoportot jelent.

R_1 jelentése célszerűen adott esetben cikloalkilcsoporttal vagy dioxalanilcsoporttal szubsztituált alkilcsoport, vagy 2-5 szénatomos alkenilcsoport. R_1 jelentése legelőnyösebben elágazó szénláncú 2-6 szénatomos alkilcsoport, például izobutil-, 1,2-dimetil-propil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 2,2-dimetil-propil-csoport, vagy R_1 jelentése 2-metil-prop-2-enil- vagy (2-metil-1,3-dioxalan-2-il)-metil-csoport. R_1 jelentése előnyösen izobutil- vagy 2-metil-prop-2-enil-csoport, ha R_2 és R_3 jelentése hidrogénatom, R_4 jelentése metilcsoport és R_5 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport.

A láncban lévő ciklopropilcsoport sztereokémiai konfigurációja előnyösen olyan, hogy a Q csoport és a szén oldallánc a gyűrűhöz transz-helyzetben kapcsolódnak.

Ha X_1 jelentése fluor- vagy klóratom, a ciklopropán

gyűrű körüli abszolút konfiguráció előnyösen (1R,2S). Ha X_1 jelentése hidrogénatom, a ciklopropángyűrű körüli abszolút konfiguráció előnyösen (1S,2R).

Az (I) általános képletű vegyületek egyik előnyös csoportját a (II) általános képletű vegyületek és ezek sói alkotják, ebben a képletben

Q_a jelentése szubsztituált fenilcsoport vagy piridilcsoport,

X_{1a} jelentése hidrogénatom, fluor- vagy klóratom;

R_{2a} , R_{3a} , R_{4a} és R_{5a} jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy

1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkövetéssel, hogy legalább egyikük jelentése hidrogénatom, és

R_{1a} jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos szénhidrogén-csoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva.

A Q_a jelentésére megadott csoport szubsztituenseit egy vagy több alábbi csoport közül választhatjuk: halogénatom, ciano-, nitro-, 1-6 szénatomos alkil-, 1-6 szénatomos alkoxi- és metilén-dioxi-csoport, amelyek közül mindegyik adott esetben 1-5 halogénatommal vagy egy $-S(O)_nR_{7a}$ általános képletű csoporttal lehet szubsztituálva, az utóbbi képletben

n értéke 0, 1 vagy 2, és

R_{7a} jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy aminocsoport.

R_{2a} , R_{3a} , R_{4a} és R_{5a} jelentése előnyösen hidro-

génatom, metilcsoport vagy fluoratom.

R_{1a} jelentése előnyösen adott esetben dioxalanilcsoporttal szubsztituált 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy R_{1a} jelentése 2-5 szénatomos alkenilcsoport. Még előnyösebben R_{1a} jelentése elágazó szénláncú 4-6 szénatomos alkilcsoport, például izobutil-, 1,2-dimetil-propil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 2,2-dimetil-propil-csoport vagy R_{1a} jelentése 2-metil-prop-2-enil- vagy (2-metil-1,3-dioxalan-2-il)-metil-csoport. R_{1a} jelentése előnyösen izobutilcsoport vagy 2-metil-prop-2-enil-csoport, ha R_{2a} és R_{3a} jelentése hidrogénatom és R_{4a} jelentése metilcsoport.

A. (II) általános képletű vegyületek egyik előnyös csoportját azok képezik, amelyek képletében R_{2a} , R_{3a} és R_{5a} jelentése azonosan hidrogénatom.

Egy további előnyös csoportot képeznek az (I) általános képletű vegyületek közül azok, amelyek képletében R_2 jelentése hidrogénatom.

Előnyösek azok a vegyületek, amelyek (I) általános képletében Q jelentése szubsztituált fenilcsoport, R_4 jelentése metilcsoport vagy hidrogénatom, R_2 jelentése hidrogénatom, R_3 és R_5 jelentése hidrogénatom vagy fluoratom és R_1 jelentése izobutilcsoport vagy 1,2-dimetil-propil-csoport, vagy 2-metil-prop-2-enil-csoport, és X jelentése oxigén- vagy kénatom.

Fentieknek megfelelően előnyösek az alábbi (I) általános képletű vegyületek [cisz a szubsztituens cisz-helyzetére utal egy másik szubsztituenshez (r) viszonyítva]:

(-)-(2E,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-di-

bróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
-amid;

(-)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-
-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
-amid;

(+)-(2E,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-
-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
-amid;

(+)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-
-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
-amid;

(+)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1S,2R)-cisz-(3,4-diklór-fenil)-r-1-
-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-fenil)-r-1-
-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-(S-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-
-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-(R-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-
-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E/Z,4E)-N-izobutil-5-[(1S,2R)-transz-2-(3,4-dibróm-
-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(+)-(2E/Z,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-transz-2-(3,4-dibróm-
-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid.

Halogénatom alatt fluor-, klór-, bróm- és jódatomot értünk. Szénhidrogéncsoport alatt alkil-, alkenil-, alkinil-, aralkilcsoportot értünk, beleértve a cikloalkilcsoportokat, vagy cikloalkenilcsoportokat is, amelyek adott esetben alkil-, alkenil- vagy alkinilcsoporttal lehetnek szubsztituálva, vala-

mint a ciklusos alkil- vagy alkenilcsoportokkal és fenilcsoportokkal szubsztituált alkil- és alkenilcsoportokat.

A találmány szerinti vegyületek sói rendszerint savaddíciós sók. Az ilyen sókat ásványi vagy szerves savakkal képezhetjük. Előnyös sók például a sósavval, hidrogén-bromiddal, kénsavval, citromsavval, salétromsavval, borkősavval, foszforsavval, tejsavval benzoésavval, glutaminsavval, aszparaginsavval, piroszőlősavval, ecetsavval, borostyánkősavval, fumársavval, maleinsavval, oxál-ecetsavval, hidroxinaftoesavval, izetionsavval, sztearinsavval, metánszulfonsavval, etánszulfonsavval, benzolszulfonsavval, p-toluol-szulfonsavval, laktobionsavval, glükuronsavval, tiociánsavval, propionsavval, embonsavval, naftoesavval vagy perklórsavval képzett sók.

A találmány tárgyát képezi továbbá az (I) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárás is, amely szerint

a) egy (III) általános képletű, megfelelő alkoholt - a képletben R_2 jelentése a fent megadott - a megfelelő (IIIA) általános képletű aldehiddé oxidálunk,

b) a kapott (IIIA) általános képletű aldehidet egy (a) általános képletű csoport bevezetésére alkalmas vegyülettel - a képletben R_3 , R_4 , R_5 jelentése a fent megadott, és Z_1 jelentése hidroxilcsoport, 1-6 szénatomos alkoxics csoport, halogénatom vagy foszforimidát-észter-csoport $[-P(O)-(O\text{-aril})-NH\text{-aril}]$, ahol aril jelentése 6-10 szénatomos arilcsoport] - majd egy H_2NR_1 általános képletű aminnal - a képletben R_1 jelentése a fent megadott - reagáltatjuk, és kívánt esetben egy kapott (I) általános képletű vegyületet is-

mert módon másik (I) általános képletű vegyületté alakítunk.

Az a) eljárást rendszerint nem extrém hőmérsékleten, például $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, vízmentes, aprótikus oldószerben, például dietil-éterben, diklór-metánban, toluolban vagy benzolban. A pontos reakció-körülmények a Z_1 csoport természetétől függően változnak, például ha Z_1 jelentése alkoxics csoport, a reakciót rendszerint magasabb hőmérsékleten, például $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ között hajtjuk végre, célszerűen visszafolyató hűtő alatti forralás közben, előnyösen egy trialkil-alumínium-vegyület, például trimetil-alumínium jelenlétében, amely a H_2NR_1 általános képletű aminnal komplexet képez. Ha Z_1 jelentése halogénatom vagy foszforimidát-csoport, a reakciót célszerűen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ között hajtjuk végre, előnyösen szobahőmérsékleten dolgozunk, és előnyösen terciér amin, például trietil-amin jelenlétében.

Ha a savszármazék egy savhalogénid, például savklorid, ez a megfelelő savból állítható elő megfelelő reagenssel, például oxalil-kloriddal vagy tionil-kloriddal reagáltatva. Ha Z_1 jelentése foszforimidát-csoport, ez előnyösen egy $(\text{Ph})\text{P}(=\text{O})\text{NHPHCl}$ képletű vegyületből állítható elő, ahol Ph jelentése fenilcsoport. A $\text{Q}_2\text{CR}_2=\text{CR}_3\text{CR}_4=\text{CR}_5\text{COZ}_1$ képletű vegyületben a sav vagy a savfunkció a megfelelő észterből állítható elő hidrolízissel, ahol Q_2 jelentése (b) általános képletű csoport.

Észtereket különféle eljárásokkal állíthatjuk elő, például az alábbiak szerint:

(i) Ismert Wittig vagy Wadsworth-Emmons reakcióval, például egy aldehidet vagy egy etoxi-karbonil-metilén-trifenil-

-foszforánt vagy egy trietil-foszfono-krotonátból vagy 3-metil-trietil-foszfono-krotonátból származó aniont alkalmazva. Az utóbbi reakció izomer elegyet eredményezhet, például (Z) és (E) szubsztituált diénoátok elegyét; a fenti elegyet a fent leírtak szerint reagáltathatjuk és az amidok így kapott elegyét kromatográfiásan vagy egyéb szokásos módszerekkel választhatjuk szét. A Wittig-reagenst például az 1. reakcióvázlat szerinti eljárással, vagy annak valamely módosításával állíthatjuk elő, a reakcióvázlat képleteiben Z_2 jelentése (aril) $_3P$, (aril) $_2P(O)$ vagy (1-4 szénatomos alkoxi) $_2P(O)$, ahol aril jelentése előnyösen fenilcsoport és az alkoxicsoport előnyösen etoxicsoport, a további jelölések pedig:

(1): N-bróm-szukcinimid

(2): például (Eto) $_3P$ vagy (Ph) $_3P$

(3): A reakciót rendszerint valamely bázis, például lítium-diizopropil-amid, butil-lítium, nátrium-alkoxid vagy nátrium-hidrid jelenlétében játszadjuk le.

(ii) Egy (VI) általános képletű vegyületet újrendezünk, és abból egy $HS(->O)Z_3$ általános képletű vegyületet eliminálunk, a képletben Q_2 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése a fent megadott, Z_3 jelentése valamely megfelelő csoport, például fenilcsoport, vagy szubsztituált fenilcsoport, például 4-klór-fenil-csoport, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, például metilcsoport, és Z_4 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, például metil- vagy etilcsoport.

A fenti vegyületet egy $Q_2CHR_2CHR_3CR_4O$ általános képletű vegyület $Z_3S(O)CH_2CO_2Z_4$ általános képletű vegyülettel való reagáltatásával állíthatjuk elő.

(iii) Eliminációs reakcióval egy vegyületből.

A reakciót előnyösen aromás oldószerben hajtjuk végre, célszerűen molibdénkatalizátor és egy bázis, például bisz(trimetil-szilil)-acetamid jelenlétében.

A fenti vegyületet egy megfelelő aldehid és egy megfelelő szulfenil-vegyület reagáltatásával, majd acilezéssel állíthatjuk elő.

(iv) Egy $Q_2CR_2=CR_3C(=O)R_4$ általános képletű vegyület és egy $Me_3SiCHR_5CO_2Z_4$ általános képletű vegyület reakciójával, ahol Q_2 , R_2 - R_5 , X_1 és Z_4 jelentése a fent megadott.

Ezt a reakciót vízmentes oldószerben, például tetrahidrofuránban játszathatjuk le, oxigén távollétében, megfelelő bázis, például lítium-ciklohexil-izopropil-amid jelenlétében.

(v) Egy $Q_2CR_2=CR_3C(OZ_6)=CR_5CO_2Z_4$ általános képletű vegyület és egy R_4M_1 általános képletű vegyület reagáltatásával, a képletekben Q_2 , X_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és Z_4 jelentése a fent megadott, Z_6 jelentése megfelelő csoport, például dialkil-foszfát vagy trifluor-metán-szulfonát, és M_1 jelentése fématom, például réz(I), vagy lítiummal vagy magnéziummal együtt alkalmazott réz(I).

Ezt a reakciót alacsony hőmérsékleten, vízmentes, éter típusú oldószerben, például dietil-éterben, dimetil-szulfidban, vagy tetrahidrofuránban játszathatjuk le, oxigén távollétében.

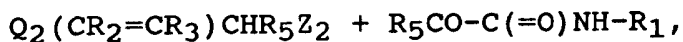
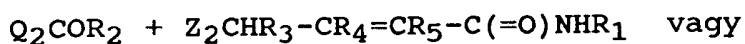
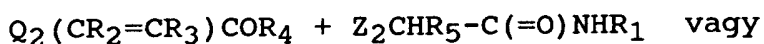
(vi) Egy $Q_2CR_2=CR_3M_2$ és egy $Y-CR_4=CR_5CO_2Z_4$ általános képletű vegyület reagáltatásával, a képletekben Q_2 , X_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és Z_4 jelentése a fent megadott, Y jelentése halogénatom vagy ón, és M_2 jelentése szililcsoport vagy

fém tartalmú csoport, például trimetil-szilil-csoport vagy egy cirkóniumot, ónt, alumíniumot vagy cinket tartalmazó csoport, például bisz(ciklopenta-dienil)-cirkónium-klorid-csoport. A reakciót rendszerint nem extrém, például 0 és 100 °C közötti hőmérsékleten, célszerűen szobahőmérsékleten játszhatjuk le, nemvizes, éter típusú oldószerben, például tetrahydrofuranban, palládium(0)-katalizátor, például bisz(trifenil-foszfín)-palládium jelenlétében, inert atmoszférában, például nitrogén- vagy argonatmoszférában.

(vii) Egy $Z_3S(->O)H$ általános képletű vegyület eliminálásával egy (VII) általános képletű vegyületből, a képletekben Q_2 , X_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , Z_3 és Z_4 jelentése a fent megadott.

A fenti vegyületet egy $QCHR_2CR_3=CHR_4$ és egy $Z_3S(O)CH_2CO_2Z_4$ általános képletű vegyület reagáltatásával állíthatjuk elő.

A b) eljárást úgy hajthatjuk végre, hogy egy, az (I) általános képletű vegyületnek vagy az amid/tioamid végéhez, vagy Q_2 fragmenséhez kapcsolódó aldehid- vagy ketoncsoportot, egy megfelelő foszforilid vegyülettel reagáltatjuk, azaz:



ahol Q_2 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_1 és Z_2 jelentése a fent megadott.

A b) eljárást vízmentes inert oldószerben, például egy éterben, például tetrahydrofuranban, hajtjuk végre, adott esetben bázis jelenlétében, és előnyös oxigén távollétében, például nitrogénatmoszférában, alacsony, -60 °C és +20 °C közötti hőmérsékleten. A foszforilid vegyületet annak egy

fent ismertetett prekursorából állíthatjuk elő bázissal, például lítium-diizopropil-amiddal, butil-lítiummal, nátrium-alkoxiddal vagy nátrium-hidriddel reagáltatva. Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében X jelentése kénatom, előnyösen a b) eljárással állítjuk elő, amikor Z₂ jelentése (1-4 szénatomos alkoxi)₂P=O.

A Q₂CR₂=O általános képletű aldehid köztitermékeket egy ketál, enoléter vagy acetál savas hidrolizisével állíthatjuk elő oldószerben, például aceton/víz elegyben, vagy a megfelelő alkoholok oxidálásával, például piridinium-klór-kromátot, piridinium-dikromátot vagy oxalil-klorid/dimetil-szulfoxidot alkalmazva valamely oldószerben, például diklór-metánban. Az aldehideket a megfelelő nitrilek redukálásával is előállíthatjuk, a redukálószer például diizobutil-aluminium-hidrid lehet hexánban.

Az alkoholokat úgy állíthatjuk elő, hogy

a) egy Q₂CH=CX₂OH általános képletű vegyületet egy (Z₇)₂M₂ és egy CH₂(X₃)₂ általános képletű vegyülettel reagáltatunk - ahol X₂ jelentése hidrogénatom, fluor-, klór-atom vagy metilcsoport, X₃ jelentése halogénatom, például jód-atom, Z₇ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, például etilcsoport és M₂ jelentése fématom, például cinkatom - inert oldószerben, például hexánban vagy diklór-metánban viszonylag alacsony, -20 °C és +20 °C közötti hőmérsékleten, amikor is a CH₂ és CH=CX₂ együtt ciklopropángyűrűt képez, vagy

b) egy Q₂CO₂Z₄ általános képletű észtert vagy a megfelelő karbonsavat például diizobutil-aluminium-hidriddel vagy diboránnal redukáljuk inert oldószerben, például diklór-

-metánban vagy tetrahidrofuránban, viszonylag alacsony, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten. Az észtereket egy $\text{N}_2\text{CH-CO}_2\text{Z}_4$ diazoacetát QCH=CH_2 általános képletű vegyülettel való reagáltatásával állíthatjuk elő réztartalmú katalizátor, például réz-szulfát jelenlétében, ekkor a CH és CH=CH_2 együtt Q_1 csoportot képeznek. Az észtereket egy $\text{QCH=CHCO}_2\text{Z}_4$ általános képletű vegyület és egy $\text{MezS(O)}_m\text{C(Z}_7)_2$ általános képletű vegyületből származó anion reagáltatásával is előállíthatjuk, az utóbbi képletben Z_7 jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, és m értéke 1 vagy 2.

A kapott alkoholt enantiomerjeire választjuk szét oly módon, hogy egy megfelelő rezorválószérrel, például X_1 fluoratom jelentése esetén R-fenetil-izocianáttal vagy X_1 klóratom jelentése esetén kámfor-szulfonil-kloriddal reagáltatva diasztereomer elegyet állítunk elő, majd frakcionált kristályosítással elválasztjuk a kívánt diasztereomereket, és a rezorválószert hasítjuk, például X_1 fluoratom jelentése esetén nátrium-etoxiddal etanolban, vagy X_1 klóratom jelentése esetén nátrium-acetáttal diglimben.

Abban az esetben, ha X_1 jelentése hidrogénatom, a QQ_1CHO enantiomer aldehid köztiterméket a transz-ciklopropil-gyűrű asszimmetrikus indukciójával is előállíthatjuk. Ezt úgy végezhetjük, hogy egy (IV) általános képletű vegyületet - a képletben Q jelentése a fent megadott, és Pr_i jelentése izopropilcsoport - dijó-d-metánnal és dietil-cinkkel reagáltatunk hexánban, majd a kapott (V) általános képletű vegyületből - a képletben Q és Pr_i jelentése a fent megadott - a dioxolán-gyűrűt savas hidrolízissel, például tetrahidrofuránban, híg

ecetsavval eltávolítjuk. A (IV) általános képletű vegyületet a reakcióvázlatban feltüntetett módon állíthatjuk elő.

A találmány a köztitermékekre is vonatkozik, amelyeket a fent ismertetett eljárásokon kívül szokásos eljárásokkal állíthatunk elő.

Az (I) általános képletű vegyületeket kártevők, például ízeltlábúak, mint például rovarok és atkák, és békéregyek, azaz fonálféregyek pusztítására alkalmazhatjuk. A találmány ennek megfelelően eljárásra is vonatkozik ízeltlábúak és/vagy fonálféregyek irtására, amelynek jellemzője, hogy az ízeltlábúra és/vagy a békére vagy ezek környezetére egy (I) általános képletű vegyület ízeltlábúak ellen hatásos mennyiségét visszük fel. A találmány tárgyát képezik továbbá az ízeltlábúak és/vagy békéregyek által okozott fertőzések megszüntetésére és/vagy gátlására szolgáló eljárások is állatokban (beleértve az embert is) és/vagy növényekben (beleértve a fákat is) és/vagy raktározott termékekben, oly módon, hogy az állatot vagy a helyet egy (I) általános képletű vegyület hatásos mennyiségével kezeljük. A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek humán- és állatgyógyászati szerek hatóanyagaként is alkalmazhatók, valamint közegészségügyi célokra és mezőgazdasági célokra ízeltlábú és/vagy békéreg károkozók ellen.

Az (I) általános képletű vegyületek különösen értékes szántóföldek, erdők, ültetvények, üvegházak, gyümölcsösök kertek és szőlők terményeinek, valamint díszfáknak, ültetvények és erdők fájának védelmére; így például a gabonafélék (mint kukorica, búza, rizs, cirok), gyapot, dohány, zöldségek

és saláták (például bab, káposztafélék, uborka, saláta, hagyma, paradicsom és bors), szántóföldi növények (például burgonya, cukorrépa, földimogyoró, szójabab, olajrepce), cukornád, legelő és silótakarmány (például kukorica, cirok, lucerna), ültetvények (például tea, kávé, kakaó, banán, olajpálma, kókuszdió, gumi, fűszerek), gyümölcsösök és ligetek (például csonthéjas és gerezdes gyümölcsök, ciprus, kiwi, avokádo, mango, oliva és dió), szőlők, dísnövények, virágok és parkok, kertek és üvegházak cserjéi, és erdők, ültetvények és faiskolák évelő és örökzöld fái védelmére.

Az (I) általános képletű vegyületek lábónálló, levágott, átalakított, raktározott vagy szerkezeti faanyag védelmére is alkalmasak levéldarazsak (például Urocerus) vagy bogarak (például szúbogarak, szúvak, falisztbogarak, csuklyás szúvak, cincérek, kopogóbogarak) ellen.

Az (I) általános képletű vegyületek raktározott termékek, például teljes, őrölt vagy terméké feldolgozott magok, gyümölcsök, csonthéjúak, fűszerek és dohány védelmére is alkalmazhatók molyok, bogarak és atkák ellen. Alkalmazhatók ezenkívül raktározott állati termékek, például bőr, szőrme, gyapjú és toll védelmére is természetes vagy átalakított állapotban (például szőnyeg vagy textília formájában) molyok és bogarak támadása ellen, és alkalmasak raktározott hús és hal bogarak, atkák és legyek elleni védelmére is.

Az (I) általános képletű vegyületek különösen értékesek olyan ízeltlábúak és bélférgek elleni védelemre, amelyek veszélyesek az emberre és a háziállatokra nézve, vagy betegségeket terjesztenek, vagy betegségek terjesztésében vektor-

ként játszanak szerepet. Ilyenek például a fent említett kártevők és még közelebbről a kullancsok, atkák, tetvek, bolhák, szúnyogok és a csípős vagy csak zavaró, vagy légyálcabetegséget okozó legyek ellen.

A fenti célokra az (I) általános képletű vegyületeket önmagukban vagy hígított formában, például fürdetőszer, spray, köd, bevonat, hab, por, porozószer, vizes szuszpenzió, paszta, gél, krém, sampon, kenőcs, égethető szilárd anyag, párologtató lemez, égethető tekercs, csalétek, táplálék-kiegészítő, nedvesíthető por, granulátum, aeroszol, emulgeálható koncentrátum, olajos szuszpenzió, olajos oldat, nyomás alatti készítmény, impregnált cikk, ráöntétes készítmény vagy egyéb, szakemberek számára ismert szokásos készítmény formájában alkalmazhatjuk. A fürdető koncentrátumokat nem önmagukban alkalmazzuk, hanem vízzel hígítjuk, és az állatot a fürdető folyadékot tartalmazó fürdetőkádba merítjük. A spray-ket kézileg alkalmazhatjuk, vagy permetező berendezések segítségével. A kezelendő állatot, talajt, növényt vagy felületet a spray-vel átitathatjuk, nagy térfogatú alkalmazás esetén, vagy felületét spray-vel bevonhatjuk a kis vagy ultra kis térfogatú alkalmazás esetén. A vizes szuszpenziókat a spray-khez és a fürdetőszerekhez hasonló módon alkalmazhatjuk. A porokat porozó készülék segítségével szórhatjuk ki, vagy állatok esetén perforált zsákokba csomagolhatjuk, amelyeket fákhoz vagy a dörgölődző korláthoz erősíthetünk. A pasztákat, samponokat és kenőcsöket kézileg vihetjük fel, vagy egy inert anyag felületén oszlatjuk szét, például egy olyan anyagon, amelyhez az állat dörgölődzik, és ezáltal az anyagot a bőrébe

juttatja. A ráöntéses készítményeket kis térfogatú folyadék-egységként oszlathatjuk el az állat hátán oly módon, hogy a folyadék egésze vagy legnagyobb része az állaton marad.

Az (I) általános képletű vegyületeket vagy az állatokon, növényeken vagy felületen való alkalmazásra kész készítmények formájában, vagy olyan készítmények formájában állítjuk elő, amelyek alkalmazás előtt hígítandók, de mind a két típusú készítményben az (I) általános képletű vegyület egy vagy több hordozó- vagy hígítóanyaggal van alaposan összekeverve. A hordozóanyagok cseppfolyós, szilárd vagy gáz halmazállapotúak lehetnek, vagy a fenti anyagok elegyeiből állnak, és az (I) általános képletű vegyület ezekben a készítményekben 0,025 - 99 vegyes% koncentrációban lehet jelen attól függően, hogy a készítmény további hígítást igényel-e vagy nem.

A porozószerekben, porokban és granulátumokban vagy egyéb szilárd készítményekben az (I) általános képletű vegyületek egy porított, szilárd inert hordozóanyaggal, például megfelelő agyaggal, kaolinnal, bentonittal, atapulgittal, faszén adszorbenssel, talkummal, csillámkövel, krétával, gipsszel, trikalcium-foszfáttal, porított parafával, magnézium-szilikáttal, növényi hordozóanyagokkal, keményítővel és diatomaföldekkel lehet elegyítve. Az ilyen szilárd készítményeket általában úgy állítjuk elő, hogy a szilárd hígítóanyagot az (I) általános képletű vegyületek illékony oldószerekkel készült oldataival átítatjuk, az oldószert elpárologtatjuk és kívánt esetben a kapott terméket őrléssel porrá alakítjuk, és kívánt esetben granuláljuk, préseljük vagy kap-

szulázzuk a terméket.

Az (I) általános képletű vegyületet tartalmazó spray készítmények egy szerves oldószerrel (például az említettekkel) készült oldatot, vagy vizes emulziót tartalmazhatnak, (fürdetőszer vagy fürdető spray), amelyeket az alkalmazás helyén egy emulgeálható koncentrátumból (más néven vízzel elegyedő olajból) állíthatunk elő, amelyet fürdetési célokra is használhatunk. A koncentrátum előnyösen egy vagy több emulgeálószer és a hatóanyag elegyét tartalmazza szerves oldószerrel vagy oldószer nélkül. Az oldószerek mennyisége tág határok között változtatható, előnyösen 0 - 90 vegyes% mennyiségben lehetnek jelen a készítményben, oldószerként például petróleumot, ketonokat, alkoholokat, xilolt, aromás könnyű benzint és egyéb, a készítmények előállítására szokásosan használt oldószert alkalmazhatunk. Az emulgeálószer koncentrációja tág határok között változhat, előnyösen 5 - 25 tömeg% lehet, az emulgeálószer célszerűen nemionos felületaktív szerek, például alkil-fenolok polioxi-alkilén észterei és hexitol-anhidridek polioxi-alkilén-származékai; valamint anionos felületaktív szerek, például nátrium-lauril-szulfát, zsíralkohol-éter-szulfátok, nátrium- és kalcium-alkil-aryl-szulfonátok és -alkil-szulfo-szukcinátok lehetnek. A kationos emulgeálószer például benzalkónium-klorid és kvaterner ammónium-etoszulfátok lehetnek.

Az amfoter emulgeálószerre példaként a karboximetilézett olein-imidazolint és alkil-dimetil-betaint említjük.

A párologtató lemezek rendszerint egy mintegy 35 x 22 x 3 mm méretűre préselt cellulóz/gyapot keverékből

állnak, amelyet valamely szerves oldószerben hatóanyagot és adott esetben antioxidánst, festéket és illatanyagot tartalmazó, legfeljebb 0,3 ml koncentrátummal itatunk át. Az inszekticid anyagot hőforrás, például elektromosan működő melegítő segítségével párologtatjuk el.

Az elégethető szilárd készítmények rendszerint faport és egy kötőanyagot tartalmaznak, amelyet a hatóanyaggal összekeverünk és megfelelő formára, rendszerint összetekert csíkokká formálunk. Festéket és fungicid anyagot is adhatunk ehhez a készítményhez. A nedvesíthető porok egy inert szilárd hordozóanyagot, egy vagy több felületaktív szert, és adott esetben stabilizátorokat és/vagy antioxidánsokat tartalmazhatnak a hatóanyag mellett.

Az emulgeálható koncentrátumok emulgeálószerrel és sok esetben szerves oldószerrel, például petróleumot, ketonokat, alkoholokat, xilolokat, aromás könnyűbenzint és egyéb oldószereket tartalmazhatnak a hatóanyag mellett.

A nedvesíthető porok és emulgeálható koncentrátumok rendszerint 5 - 95 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak, és alkalmazás előtt ezeket rendszerint vízzel hígítjuk.

A lakk-bevonatok a hatóanyag szerves oldószerrel készült oldatát és egy gyantát, valamint kívánt esetben lágyítószerrel tartalmaznak.

A bemelegítő fürdőket nemcsak emulgeálható koncentrátumokból, hanem nedvesíthető porokból, szappan alapú fürdetőszerekből és vizes szuszpenziókból is elkészíthetjük, amelyek az (I) általános képletű hatóanyagot egy diszpergálószerezrel és egy vagy több felületaktív szerrel elegyítve tar-

talmazzák.

Az (I) általános képletű vegyületek vizes szuszpenziói a hatóanyagon kívül vízben szuszpendálva szuszpendálószer, stabilizálószer vagy egyéb szereket tartalmazhatnak. A szuszpenziókat vagy oldatokat önmagukban, vagy hígított formában alkalmazhatjuk.

A kenőzsírokat (vagy kenőcsöket) növényi olajokból, szintetikus zsírsav-észterekből vagy gyapjúzsírból és egy inert alapanyagból, például lágy paraffinból készíthetjük el. Az (I) általános képletű vegyületet előnyösen oldat vagy szuszpenzió formájában egyenletesen oszlatjuk el az elegyben. A kenőcsöket emulgeálható koncentrátumokból is előállíthatjuk oly módon, hogy azokat egy kenőcs alapanyaggal hígítjuk.

A paszták és samponok szintén félig szilárd készítmények, amelyekben az (I) általános képletű vegyület egységes diszperzió formájában van jelen megfelelő alapanyagban, például lágy vagy cseppfolyós paraffinban, vagy egy nemzsíros, glicerinnel, mézgéval vagy megfelelő szappannal készült alapanyagban. Mivel a kenőzsírokat, samponokat és pasztákat rendszerint további hígítás nélkül alkalmazzuk, a kezeléshez szükséges mennyiségben kell tartalmazniuk az (I) általános képletű vegyületet.

Az aeroszol spray készítményeket a hatóanyag egyszerű oldataként állítjuk elő egy aeroszol hajtóanyaggal, és egy társoldószerrel, amely például halogénezett alkán vagy a fent említett oldószer lehet. A ráöntéses készítményeket az (I) általános képletű vegyület oldata vagy szuszpenziója formájában állíthatjuk elő cseppfolyós közegben. A szárnyas vagy emlős

gazdaállatokat az atkaszerű külső paraziták elleni fertőzéstől megfelelően préselt, formázott műanyag tárgyak ráerősítésével is védhetjük, amelyek egy (I) általános képletű vegyülettel vannak impregnálva. A fenti tárgyak például impregnált nyakörvek, biléták, szalagok, lapok és csíkok lehetnek, amelyeket a test megfelelő részeihez megfelelően erősítünk. Műanyagként célszerűen poli(vinil-klorid)-ot (PVC) alkalmazunk.

Az állatokra, épületekre vagy a külső területekre alkalmazandó (I) általános képletű vegyület koncentrációja az adott vegyülettől, a kezelések közötti intervallumtól és a készítmény formájától, valamint a valószínű fertőzéstől függően változhat, általában 0,001 - 20,0 vegyes%, előnyösen 0,01 - 10 vegyes% az (I) általános képletű vegyület koncentrációja az alkalmazott készítményben. Az állatra külsőleg felvitt (I) általános képletű vegyület mennyisége a felvitel módjától, az állat méretétől, az alkalmazott készítményben a vegyület koncentrációjától, a készítmény hígítási faktorától és magától a készítmény formájától függően változhat, általában 0,0001 - 0,5 tömeg% lehet, kivéve a hígítatlan készítményeket, például a ráöntéses készítményeket, amelyből az állatra lerakódott hatóanyag mennyisége 0,1 - 20,0 tömeg%, előnyösen 0,1 - 10 tömeg% lehet. A raktározott termékekre felviendő hatóanyag mennyisége általában 0,1 - 10 ppm között változhat. A légtér kezelésére használt spray-ket úgy adagoljuk, hogy azokkal az (I) általános képletű vegyület átlagos kiindulási koncentrációja a kezelt légtér 1 m³-ére számítva 0,001 - 1 mg legyen.

Az (I) általános képletű vegyületek növényfajták keze-

lésére és védelmére is alkalmazhatók, ez esetben a hatóanyagot inszekticid, akaricid vagy nematocid hatást kifejtő mennyiségben alkalmazzuk. Az alkalmazási dózis az adott vegyülettől, a készítmény jellegétől, az alkalmazás módjától, a növényfajtól és az ültetési sűrűségtől, valamint a lehetséges fertőzéstől függően változhat, általában az alkalmazási dózis mezőgazdasági növényekre 0,001 - 3 kg/ha, előnyösen 0,01 - 1 kg/ha. A mezőgazdasági alkalmazásra megfelelő típusú készítmények 0,0001 - 50 tömeg% (I) általános képletű vegyületet, előnyösen 0,1 - 15 tömeg% (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak.

A porózószereket, kenőzsírokat, pasztákat és aeroszol készítményeket rendszerint alkalmanként adagoljuk a fent ismertett módon, és az (I) általános képletű vegyületek koncentrációja az alkalmazott készítményben 0,001 - 20 vegyes% lehet.

Vizsgálataink szerint az (I) általános képletű vegyületek közönséges házilégy (*Musca domestica*) elleni hatással rendelkeznek. Ezenkívül bizonyos (I) általános képletű vegyületek más ízeltlábú kártevők, például *Myzus persicae*, *Tetranychus urticae*, *Plutella xylostella*, *Culex* spp. *Tribolium castaneum*, *Sitophilus granarius*, *Periplaneta americana* és *Blattella germanica* ellen is hatásosak. Az (I) általános képletű vegyületek fentieknek megfelelően ízeltlábúak, például rovarok és atkák irtására alkalmazhatók bármilyen környezetben, ahol ezek az ízeltlábúak károsak, így például a mezőgazdaságban, állattenyésztésben, közegészségügyben és a háztartásokban.

A rovarkártevők, például a Coleoptera rendbe (például

Anobium, Ceutorhynchus, Rhynchoporus, Cosmopolites, Lissorhoptrus, Meligethes, Hypothenemus, Hylesinus, Acalymma, Lema, Psylliodes, Leptinotarsa, Gonocephalum, Agriotes, Dermolepida, Heteronychus, Phaedon, Tribolium, Sitophilus, Diabrotica, Anthonous vagy Anthrenus spp.), a Lepidoptera rendbe (például Ephestia, Mamestra, Earias, Pectinophora, Ostrinia, Trichoplusia, Pieris, Laphygma, Agrotis, Amathes, Wiseana, Tryporysa, Diatraea, Sporganothis, Cydia, Archips, Plutella, Chilo, Heliothis, Spodoptera vagy Tineola spp.), a Diptera rendbe (például Musca, Aedes, Anopheles, Culex, Glossina, Simulium, Stomoxys, Haematobia, Tabanus, Hydrotaea, Lucilia, Chrysomia, Callitroga, Dermatobia, Gasterophilus, Hypoderma, Hylemyia, Atherigona, Chlorops, Phytomyza, Ceratitis, Liriomyza és Melophagus spp.), a Phthiraptera rendbe (így Malophaga, például Damalina spp. és Anoplura, például Linognathus és Haematopinus spp.), a Hemiptera rendbe (például Aphis, Bemisia, Phorodon, Aeneolamia, Empoasca, Parkinsiella, Pyrilla, Aonidiella, Coccus, Pseudococcus, Helopeltis, Lygus, Dysdercus, Oxycarenus, Nezara, Aleurodes, Triatoma. Psylla, Mysus, Megoura, Phylloxera, Adelyes, Niloparvata, Nephrotetix vagy Cimex spp.), az Orthoptera rendbe (például Locusta, Gryllus, Schistocerca vagy Acheta spp.), a Dictyoptera rendbe (például Blattella, Periplaneta vagy Blatta spp.), a Hymenoptera rendbe (például Athalia, Cephus, Atta, Solenopsis vagy Monomorium spp.), az Isoptera rendbe (például Odontotermes és Reticulitermes spp.), a Siphonaptera rendbe (például Ctenocephalides vagy Pulex spp.), a Thysanura rendbe (például Lepisma spp.), a Dermaptera rendbe (például Forficula spp.), a

Pscoptera rendbe (például *Peripsocus* spp.) és a Thysanoptera rendbe (például *Thrips tabaci*) tartozó rovarok lehetnek.

Az atka kártevők, például kullancsok, mint például a *Boophilus*, *Ornithodoros*, *Rhipicephalus*, *Amblyomma*, *Hyalomma*, *Ixodes*, *Haemaphysalis*, *Dermacentor* és *Anocentor* nemzetség tagjai, és atkák és rüh-atkák, például *Acarus*, *Tetranychus*, *Psoroptes*, *Notoednes*, *Sarcoptes*, *Psorergates*, *Chorioptes*, *Eutrombicula*, *Demodex*, *Panonychus*, *Bryobia*, *Eriophyes*, *Blaniulus*, *Polyphagotarsonemus*, *Scutigera* és *Oniscus* spp. fajok lehetnek.

A mezőgazdasági, erdészeti, kertészeti szempontból jelentős fákat és növényeket károsító fonálférgesek - amelyek vagy közvetlenül, vagy bakteriális, virális, mikoplazmás vagy gombás fertőzések terjesztésével károsítják a növényeket - például az alábbiak: gyökérgubacs-fonálférgesek, például *Meloidogyne* spp. (például *M. incognita*); gömbférgesek, például *Globodera* spp. (például *G. rostochiensis*); *Heterodera* spp. (például *H. avenae*); *Radopholus* spp. (például *R. similis*); gyökérfúró fonálférgesek, például *Pratylenchus* spp. (például *P. pratensis*); *Belonolaimus* spp. (például *B. gracilis*); *Tylenchulus* spp. (például *T. semipenetrans*); *Rotylenchulus* spp. (például *R. reniformis*); *Rotylenchus* spp. (például *R. robustus*); *Helicotylenchus* spp. (például *H. multicinctus*); *Hemicycliophora* spp. (például *H. gracilis*); *Criconemoides* spp. (például *C. similis*); *Trichodorus* spp. (például *T. primitivus*); törőférgesek, például *Xiphinema* spp. (például *X. diversicaudatum*); *Longidorus* spp. (például *L. elongatus*); *Hoplolaimus* spp. (például *H. coronatus*); *Aphelenchoides* spp.

(például *A. ritzema-bosi*, *A. besseyi*); lucernaférgék, például *Ditylenchus* spp. (például *D. dipsaci*).

A találmány szerinti vegyületeket egy vagy több egyéb peszticid hatású vegyülettel, például piretroiddal, karbamátokkal vagy szerves foszfátokkal, és/vagy csalogatószerrel, riasztószerrel, bakteriocidekkel, fungicidekkel, nematocidekkel, bélféregirtókkal és egyéb hasonlókkal is kombinálhatjuk. Ezenkívül azt tapasztaltuk, hogy a találmány szerinti vegyületek aktivitása szinergista vagy potencírozó szerek hozzáadásával növelhető, például az oxidáz-inhibítorok közé tartozó szinergikus vegyületek egyikét, mint például piperonil-butoxidot vagy propil-2-propinil-fenil-foszfónátot; egy másik találmány szerinti vegyületet; vagy egy piretroid peszticid vegyületet is tartalmazhat a készítmény. Ha a találmány szerinti készítmény egy szinergikus oxidáz-inhibítor vegyületet tartalmaz, a szinergikus vegyület aránya az (I) általános képletű vegyülethez viszonyítva 25 : 1 - 1 : 25, például mintegy 10 : 1 lehet.

A találmány szerinti vegyületeket stabilizálószerekkel is kombinálhatjuk, amelyek megakadályozzák a kémiai bomlást, ilyenek például az antioxidánsok (például tokoferolok, butil-hidroxi-anizol és butil-hidroxi-toluol) és a gyökbefogók (például epiklórhidrin), valamint a szerves és szervetlen bázisok, például trialkil-aminok, mint például trietil-amin, amelyek bázikus stabilizátorként és gyökbefogóként hatnak.

A találmány szerinti vegyületek peszticid szerek hatóanyagaként alkalmazhatók.

A találmányt közelebbről - a korlátozás szándéka nél-

kül - az alábbi példakkal kívánjuk ismertetni.

Peszticid készítmények

1. Emulgeálható koncentrátum

(I) általános képletű vegyület	10,00
Alkil-fenol-etoxilát*	7,50
Alkil-aril-szulfonát*	2,50
8-13 szénatomos aromás oldószer	<u>80,00</u>
	100,00

2. Emulgeálható koncentrátum

(I) általános képletű vegyület	10,00
Alkil-fenol-etoxilát*	2,50
Alkil-aril-szulfonát*	2,50
Keton típusú oldószer	64,00
8-13 szénatomos aromás oldószer	18,00
Antioxidáns***	<u>3,00</u>
	100,00

3. Nedvesíthető por

(I) általános képletű vegyület	5,00
8-13 szénatomos aromás oldószer	7,00
18 szénatomos aromás oldószer	28,00
Kaolin	10,00
Alkil-aril-szulfonát*	1,00
Naftalin-szulfonsav*	3,00
Diatomaföld	<u>46,00</u>
	100,00

4. Porozószer

(I) általános képletű vegyület	0,50
Talkum	<u>99,50</u>
	100,00

5. Csalétek

(I) általános képletű vegyület	0,5
Cukor	79,5
Paraffin viasz	<u>20,0</u>
	100,0

6. Emulziós koncentrátum

(I) általános képletű vegyület	5,00
8-13 szénatomos aromás oldószer	32,00
Cetil-alkohol	3,00
Poli(oxi-etilén)-glicerín-monooleát*	0,75
Poli(oxi-etilén)-szorbitán-észterek*	0,25
Szilikonoldat	0,1
Víz	<u>58,9</u>
	100,00

7. Szuszpenziós koncentrátum

(I) általános képletű vegyület	10,00
Alkil-aril-etoxilát*	3,00
Szilikonoldat	0,1
Alkándiol	5,0
Gőzölt szilícium-dioxid	0,50
Xantángumi	0,20
Víz	80,0
Puffer	<u>1,2</u>
	100,00

8. Mikroemulzió

(I) általános képletű vegyület	10,00
Poli(oxi-etilén)-glicerín-monooleát*	10,00
Alkándiol	4,00
Víz	<u>76,00</u>
	100,00

9. Vízben diszpergálható granulátum

(I) általános képletű vegyület	70,00
Poli(vinil-pirrolidin)	2,50
Alkil-aril-etoxilát	1,25
Alkil-aril-szulfonát	1,25
Kaolin	<u>25,00</u>
	100,00

10. Granulátum

(I) általános képletű vegyület	2,00
Alkil-fenol-etoxilát*	5,00
Alkil-aril-szulfonát*	3,00
8-13 szénatomos aromás oldószer	20,00
Kieselgel granulátum	<u>70,00</u>
	100,00

11. Aeroszol (nyomás alatti csomagolás)

(I) általános képletű vegyület	0,3
Piperonil-butoxid	1,5
8-13 szénatomos telített szénhidrogén oldószer	58,2
Bután	<u>40,0</u>
	100,0

12. Aeroszol (nyomás alatti csomagolás)

(I) általános képletű vegyület	0,3
8-13 szénatomos telített szénhidrogén	
oldószer	10,0
Szorbitán-monooleát	1,0
Víz	40,0
Bután	<u>48,7</u>
	100,00

13. Aeroszol (nyomás alatti csomagolás)

(I) általános képletű vegyület	1,00
Szén-dioxid	3,00
Poli(oxi-etilén)-glicerín-monooleát*	1,40
Propanon	38,00
Víz	<u>56,60</u>
	100,00

14. Lakkbevonat

(I) általános képletű vegyület	2,50
Gyanta	5,00
Antioxidáns	0,50
Magas aromás-tartalmú lakkbenzin	<u>92,0</u>
	100,00

15. Spray (alkalmazásra kész)

(I) általános képletű vegyület	0,10
Antioxidáns***	0,10
Szagtalan petróleum	<u>99,8</u>
	100,00

16. Fokozott hatású spray (alkalmazásra kész)

(I) általános képletű vegyület	0,10
Piperonil-butoxid	0,50
Antioxidáns***	0,10
Szagtalan petróleum	<u>99,30</u>
	100,00

17. Mikrokapszula

(I) általános képletű vegyület	10,0
8-13 szénatomos aromás oldószer	10,0
Aromás diizocianát**	4,5
Alkil-fenol-etoxilát*	6,0
Alkil-diamin**	1,0
Dietilén-triamin	1,0
Koncentrált sósavoldat	2,2
Xantángumi	0,2
Gőzölt szilícium-dioxid	0,5
Víz	<u>64,6</u>
	100,00

* felületaktív szer

** egymással reagálva a mikrokapszula poliuretán falát képezi

*** antioxidánsként az alábbi vegyületek alkalmazhatók külön-külön vagy kombinálva:
butilezett hidroxitoluol, butilezett hidroxianizol,
C vitamin (aszkorbinsav)

Az (I) általános képletű vegyületek előállítását az alábbiakban ismertetjük.

Általános szintetikus eljárások

Az (I) általános képletű vegyületeket az alábbi eljárásokkal állítottuk elő és jellemeztük.

Az ^1NMR -spektrumokat Bruker AM-250 spektrométerrel deutero-kloroform-oldatban vettük fel, belső standardként tetrametil-szilánt alkalmaztunk (TMS) és ppm-ben (TMS-től), a protonok számával, a csúcsok számával és a kapcsolási állandóval (J, Hz) fejeztük ki.

A reakció lejátszódását célszerűen 40 x 80 mm-es alumínium lapokon követhetjük, amelyeket fluoreszcens indikátort tartalmazó 0,25 mm vastagságú szilikagélréteggel borítottunk, a kromatogram kifejlesztését megfelelő oldószerrel vagy oldószerkelettel végezhetjük. A hőmérsékleteket °C-ban adjuk meg. A reakcióelegy feldolgozását szokásos módon, az alábbiak szerint végezzük:

A reakcióelegyet szerves oldószer és víz között megosztjuk. A fázisokat szétválasztjuk, és a szerves fázist legalább egyszer azonos térfogatú híg, vizes bázissal, majd telített sóoldattal mossuk. A szerves fázist ezután szárítószer, célszerűen magnézium-szulfát felett szárítjuk, és szűrjük. Az illékony oldószereket eltávolítjuk, és a kapott terméket megfelelő tisztítási lépéseknek vetjük alá, vagy egy következő reakciólépésben kiindulási anyagként használjuk, vagy mint végterméket analizáljuk.

A kiindulási anyagként alkalmazott aldehidet, fahéjsavat és amint az Aldrich, BDH, Fluorochem, Fluka vagy Lancaster Synthesis cégtől szereztük be, kivéve azokat, amelyeknek előállítását alább ismertetjük.

1. példa

(-)-(2E,4E)-N-(2-Metil-prop-2-enil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid (1. vegyület) előállítás

11 g (±)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metanol és 5 g (+)-(R)- α -metil-benzil-izocianát elegyét 80 °C-on, nitrogénatmoszférában, 60 órán keresztül keverjük. A kapott nyersterméket szilikagélen kromatografáljuk, majd frakcionáltan kristályosítjuk. 2,0 g [(1R,2R)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metil]-(α R)- α -metil-benzil-karbamátot (olvadáspontja: 94,3 °C) és 3,0 g [(1S,2S)-cisz-1-fluor-r-2-(3,4-dibróm-fenil)-ciklopropil-metil]-(α R)- α -(m-etil-benzil)-karbamátot (olvadáspontja: 118,6 °C) kapunk 6,25 g elegy mellett. Az abszolút sztereokémiát röntgensugár analízissel erősítettük meg.

3,7 g [(1S,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metil]-(α R)- α -metil-benzil-karbamátot adunk 0,11 g nátrium-etoxid (Aldrich) 2 ml etanollal készült oldatához nitrogénatmoszférában, és az elegyet 70 °C-on, 30 percen keresztül melegítjük. Az elegyet lehűtjük, és vákuumban koncentrálnak. Szilikagélen való kromatográfiás tisztítás után 2,42 g (-)-(1S,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metanol kapunk, olvadáspontja 82 °C, $[\alpha_D] = -28,9^\circ$ (c = 1,00, etanol).

0,72 ml oxalil-kloridot (Aldrich) 10 ml diklór-metánban oldunk, és nitrogénatmoszférában -70 °C-ra hűtjük. Cseppenként hozzáadunk 1,17 ml dimetil-szulfoxidot (BDH) 1 ml diklór-metánban. 5 perc elteltével hozzáadunk 2,42 g

fenti alkoholt 5 ml diklór-metánban, és a szuszpenziót $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 30 percen keresztül keverjük. Hozzáadunk 5,2 ml trietil-amint (Aldrich) és az elegyet 1 óra alatt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hagyjuk melegedni. Szokásos módon végzett feldolgozás után 2,4 g (-)-(1S,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metanált kapunk. $[\alpha_D] = -69,7^{\circ}$ ($c = 1,00$, etanol).

4,7 ml n-butil-lítiumból és 1,1 ml diizopropil-aminból előállított lítium-diizopropil-amid vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatát $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 1,97 g trietil-3-metil-foszfono-krotonáttal kezeljük tetrahidrofuránban, nitrogén-atmoszférában. 2 óra elteltével $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hozzáadunk 2,4 g fent előállított aldehidet. 18 óra elteltével, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on az elegyet dietil-éter és víz között megosztjuk, és az éteres fázist a fent ismertetett módon feldolgozzuk. Szilikagélen végzett kromatográfiás tisztítás után (dietil-éter/hexán) 2,82 g (-)-(2E/Z,4E)-etil-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-diénoátot kapunk, a 2E/2Z izomerek aránya 3:2. $[\alpha_D] = -136^{\circ}$ ($c = 1,00$, etanol).

2,76 g fenti észter 100 ml etanollal készült elegyéhez 1,25 g kálium-hidroxid (BDH) 25 ml vízzel készült oldatát adjuk. 18 óra elteltével szobahőmérsékleten az oldatot vákuumban koncentrálnak. A karbonsavsó maradékot kevés vízben oldjuk, és tömény sósavoldattal megsavanyítjuk. Éteres extrahálás, magnézium-szulfát feletti szárítás és vákuumban való koncentrálnak után 2,45 g (-)-(2E,Z,4E)-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-diénsavat kapunk. $[\alpha_D] = -155^{\circ}$ ($c = 1,00$, etanol).

2,4 g fent kapott sav 60 ml diklór-metánnal készült kevert szuszpenziójához nitrogénatmoszférában, 0 °C-on 0,63 ml oxalil-kloridot, majd egy csepp dimetil-formamidot adunk. A reakcióelegyet 2 órán keresztül szobahőmérsékleten tartjuk, majd az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A maradékot 60 ml éterben szuszpendáljuk és 0 °C-ra hűtjük, hozzáadunk 1,0 ml trietil-amint és 0,65 ml 2-metil-prop-2-enil-amint (Aldrich), majd a reakcióelegyet 18 órán keresztül szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyhez vizet adunk, és a szokásos módon fel dolgozzuk. Szilikagélen végzett kromatográfiás tisztítás után (eluálás dietil-éter/hexán eleggyel) 0,6 g cím szerinti vegyületet kapunk, olvadáspontja 125 °C, $[\alpha_D] = -171^\circ$ (c = 1,00, etanol).

1,4 g (-)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-
-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-
metil-penta-2,4-dién-amidot is izolálunk (2. vegyület), a
2E/2Z izomerek aránya 3:2. $[\alpha_D] = -132^\circ$ (c = 1,00, etanol).

A fentiek szerint eljárva [(1R,2R)-cisz-2-(3,4-dibróm-
-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil-metil]-(α R)- α -metil)-benzil-
-karbamátból 0,11 g (+)-(2E,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-
-[(1S,2R)-cisz-(3,4-dibróm-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-
-metil-penta-2,4-dién-amidot (3. vegyület, $[\alpha_D] = +170^\circ$ (c =
1,00, etanol) és 0,78 g (+)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-
-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-dibróm-fenil)-r-fluor-ciklopropil]-3-
-metil-penta-2,4-dién-amidot (4. vegyület, a 2E/2Z izomerek
aránya 5:4, $[\alpha_D] = +131^\circ$ (c = 1,00, etanol) állítunk elő.

2. példa

(+)-(2E,4E)-N-Izobutil-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid (5. vegyület) előállítása

8,0 g (\pm)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metanolt 160 ml diklór-metánban nitrogénatmoszférában, -20 °C-on egymás után 5,3 ml trietil-aminnal és 8,78 g (-)--(1S)-10-kámforszulfonil-kloriddal (Aldrich) kezelünk. A reakcióelegyet 18 órán keresztül -5 °C-on tartjuk, majd vízbe öntjük és szokásos módon feldolgozzuk. 4,8 g [(1S,2S)-(-)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metil]-(1S)-10-kámforszulfonátot $\{[\alpha_D] = -11,3^\circ (c = 1,00 \text{ kloroform})\}$ és 4,7 g [(1R,2R)-(+)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metil]-(1S)-10-kámforszulfonátot $\{[\alpha_D] = +11,3^\circ (c = 1,00, \text{ kloroform})\}$ kapunk. 2,7 g diasztereoizomer elegyet is izolálunk. Az abszolút sztereokémiát röntgensugár kristallográfiás analízissel határozzuk meg.

2,66 g (+)-[(1R,2R)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metil]-(1S)-10-kámforszulfonát 5 ml 2-metoxi-etanollal (Aldrich) készült, kevert szuszpenziójához 2 g nátrium-acetátot (Aldrich) adunk, és a reakcióelegyet 7 órán keresztül visszafolyató hűtő alatt forraljuk. Az elegyet lehűtjük, vízzel hígítjuk, és dietil-éterrel extraháljuk. A szokásos feldolgozás és szilikagélen végzett kromatográfiás tisztítás után (eluálás dietil-éter/hexánnal eleggyel) 0,5 g (+)--(1R,2R)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-ciklopropil-metanolt kapunk, színtelen olaj formájában. $[\alpha_D] = +28^\circ (c = 1,00, \text{ etanol})$.

0,19 ml oxalil-kloridot 3 ml diklór-metánban oldunk, és az oldatot nitrogénatmoszférában $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük. Cseppenként hozzáadunk 0,31 ml dimetil-szulfoxidot 1 ml diklór-metánban. 5 perc elteltével hozzáadunk 0,5 g fent előállított alkoholt 1 ml diklór-metánban, és a szuszpenziót $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 30 percen keresztül keverjük. Hozzáadunk 1,38 ml trietil-amint, és az elegyet 1 óra alatt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hagyjuk melegedni. Szokásos feldolgozás után 0,49 g (+)-(1R,2RS)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metanált kapunk.

1,24 ml n-butyl-lítiumból és 0,28 ml diizopropil-aminból előállított lítium-diizopropil-amid vízmentes tetrahydrofuránnal készült oldatát $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, nitrogénatmoszférában 0,52 g trietil-3-metil-foszfono-krotonáttal kezeljük tetrahydrofuránban. A reakcióelegyhez 2 óra múlva, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 0,49 g fenti aldehidet adunk. A reakcióelegyet 18 órán keresztül $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on dietil-éter és víz között megosztjuk, az éteres frakciót a fentiek szerint feldolgozzuk. Szilikagélen végzett kromatográfiás tisztítás után (eluálás dietil-éter/hexán eleggyel) 0,7 g (+)-(2E/Z,4E)-etil-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-diénoátot kapunk, a 2E/2Z izomerek aránya 7:3.

0,7 g fenti észterhez 10 ml etanolban 0,38 g kálium-hidroxid 7,5 ml vízzel készült oldatát adjuk. A reakcióelegyet 18 órán keresztül szobahőmérsékleten tartjuk, majd vákuumban koncentrálnak. A karbonsavsó maradékot kevés vízben oldjuk, és tömény sósavoldattal megsavanyítjuk. Dietil-éteres extrahálás, vízmentes magnézium-szulfát feletti szárítás és vákuumban való koncentrálnak után (+)-(2R/Z,4E)-5-[(1R,2S)-

-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-diénsavat kapunk.

0,58 g fenti savhoz 5 ml diklór-metánban 25 °C-on nitrogénatmoszférában 0,49 ml trietil-amint, 0,47 g N-fenil-foszforamido-kloridátot (Aldrich) és 0,17 ml izobutil-amint (Aldrich) adunk egymást követően. A reakcióelegyet 18 órán keresztül szobahőmérsékleten tartjuk, majd szokásos módon fel dolgozzuk, és szilikagélen, kromatográfiás eljárással tisztítjuk, az eluálást dietil-éter és hexán elegyével végezzük. 0,23 g cím szerinti vegyületet kapunk, olvadáspontja 114 °C, $[\alpha_D] = +164^\circ$ (c = 1,00, etanol).

Lényegében a fentiek szerint eljárva (-)-[(1S,2S)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil-metil]-(1S)-10-kámforszulfonátból 0,3 g (-)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amidot (6. vegyület) állítunk elő, olvadáspontja 114 °C, $[\alpha_D] = -164^\circ$ (c = 1,00, etanol).

Lényegében a fentiek szerint eljárva, (-)-(2E/Z,4E)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-diénsavból, izobutil-amin helyett (S)-(+)-szek-butyl-amin és (R)-(-)-szek-butyl-amin (Aldrich) alkalmazva állítjuk elő az alábbi vegyületeket is

(-)-(2E,4E)-N-(S-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid (7. vegyület), hozam: 0,146 g, $[\alpha_D] = -141^\circ$ (c = 1,00, etanol);

(-)-(2E,4E)-N-(R-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-diklór-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-

-amid (8. vegyület), hozam: 0,119 g, $[\alpha_D] = -186^\circ$ (c = 1,00, etanol).

3. példa

(-)-(2E,4E)-N-Izobutil-5-[(1S,2R)-transz-2-(3,4-dibróm-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid
(9. vegyület) előállítás

A cím szerinti vegyületet a 369 762 számú európai szabadalmi leírás 12. példája (56. vegyület) előállítására ismertett eljárással analóg módon állítjuk elő. 3,4-Dibróm-benzaldehydet és trietil-3-metil-foszfono-krotonátot alkalmazunk 3,4-dibróm-benzaldehyd és trietil-foszfono-krotonát helyett. 0,324 g cím szerinti vegyületet kapunk, $[\alpha_D] = -188^\circ$ (c = 0,99, etanol).

Lényegében a fentiek szerint eljárva, L-(+)-diizopropil-tartarát helyett D-(-)-diizopropil-tartarátot alkalmazva állítjuk elő a (+)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-transz-2-(3,4-dibróm-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amidot is (10. vegyület), a hozam: 0,23 g, $[\alpha_D] = +154^\circ$ (c = 0,94, etanol).

A fentiek szerint előállított vegyületek NMR adatait az alábbiakban ismertetjük.

Vegyület
száma

NMR-adatok

1. 7,58(2H,m), 7,04(1H,dd), 6,38(1H,d), 5,84(1H,dd),
5,73(1H,s), 5,59(1H,m), 4,82(2H,s), 3,90(2H,d),
2,31(3H,d), 2,29(1H,m), 1,78(1H,m), 1,76(3H,s),
1,55(1H,m).
2. 7,85 és 6,39(1H,d), 7,58(2H,m), 7,08(1H,dd), 6,11 és
5,83(1H,dd), 5,77 5,68(1H,d), 5,60(1H,m), 4,88(2H,s),

3,89(2H,m), 2,30 és 2,00(3H,d), 2,25(1H,m), 1,70(1H,m),
1,76(3H,s), 1,55(1H,m).
3. 7,58(2H,m), 7,05(1H,dd), 6,39(1H,d), 5,86(1H,dd),
5,73(1H,s), 5,58(1H,m), 4,85(2H,s), 3,90(2H,d),
2,31(3H,d), 2,28(1H,m), 1,78(1H,m), 1,76(3H,s),
1,55(1H,m).
4. 7,85 és 6,39(1H,d), 7,58(2H,m), 7,08(1H,dd), 6,11 és
5,83(1H,dd), 5,77 és 5,68(1H,d), 5,60(1H,m), 4,88(2H,s),
3,89(2H,m), 2,30 és 2,00(3H,d), 2,25(1H,m), 1,70(1H,m),
1,76(3H,s), 1,55(1H,m).
5. 7,40(1H,d), 7,32(1H,d), 7,09(1H,dd), 6,43(1H,d),
5,92(1H,d), 5,77(1H,s), 5,55(1H,m), 3,14(2H,t),
2,48(1H,dd), 2,30(3H,d), 1,77(3H,m), 0,93(6H,d).
6. 7,40(1H,d), 7,32(1H,d), 7,09(1H,dd), 6,43(1H,d),
5,92(1H,d), 5,77(1H,s), 5,55(1H,m), 3,14(2H,t),
2,48(1H,dd), 2,30(3H,d), 1,77(3H,m), 0,93(6H,d).
7. 7,40(1H,d), 7,31(1H,d), 7,08(1H,dd), 6,41(1H,d),
5,92(1H,d), 5,70(1H,s), 5,26(1H,d,széle), 4,00(1H,m),
2,47(1H,dd), 2,29(3H,d), 1,72(2H,m), 1,42(2H,m)
1,13(3H,d), 0,92(3H,t).

Vegyület
száma

NMR-adatok

8. 7,40(1H,d), 7,31(1H,d), 7,08(1H,dd), 6,41(1H,d),
5,92(1H,d), 5,70(1H,s), 5,26(1H,d,széle), 4,00(1H,m),
2,47(1H,dd), 2,29(3H,d), 1,72(2H,m), 1,42(2H,m)
1,13(3H,d), 0,92(3H,t).
9. 7,49(1H,d), 7,33(1H,d), 6,88(1H,dd), 6,15(1H,d),
5,71(1H,m), 5,63(1H,dd), 5,61(1H,s), 3,12(2H,t),
2,23(3H,s), 1,95(1H,m), 1,75(2H,m), 1,26(2H,m).
0,91(6H,d).
10. 7,49(1H,d), 7,33(1H,d), 6,88(1H,dd), 6,15(1H,d),
5,71(1H,m), 5,63(1H,dd), 5,61(1H,s), 3,12(2H,t),
2,23(3H,s), 1,95(1H,m), 1,75(2H,m), 1,26(2H,m).
0,91(6H,d).

Az (I) általános képletű vegyületek peszticid aktivitását az alábbi példákkal szemléltetjük a korlátozás szándéka nélkül.

A) példa

Kezelés permetezéssel

Az (I) általános képletű vegyületek aktivitását úgy vizsgáltuk, hogy a vegyületeket 5%-os acetonban oldottuk, majd az oldatot víz és Synperonic 94,5% : 0,5% elegyével hígítottuk. A kapott vizes emulziót alkalmaztuk ezután az alábbi rovarok kezelésére, amelyek ellen az alább megadott permet-koncentrációknál tapasztaltunk aktivitást.

Spodoptera littoralis

A fertőzetlen leveleket bepermeteztük a vizsgálandó vegyületet tartalmazó oldattal, és száradni hagytuk. A leveleket ezután 10 frissen kikelt lárvával fertőztük. Három nap elteltével meghatároztuk a pusztulást. 250 ppm vagy ennél kisebb koncentrációban az alábbi vegyületek bizonyultak hatásosnak: 3., 4., 6., 5., 9., 10., 7. és 8.

Az alábbi vegyületek bizonyultak hatásosnak 50 ppm, vagy ennél kisebb koncentrációban: 1. és 2.

B) példa

***Blattella germanica* elleni hatás helyi alkalmazással**

A vizsgálandó vegyület butanonnal készült 0,511 μ l oldatát (amely adott esetben piperonil-butoxidot is tartalmaz) helyileg alkalmaztuk hím *B. germanica*-ra. Hat nap múlva meghatároztuk a pusztulást.

10 μ g vagy annál kisebb mennyiségben (+10 μ g piperonil--butoxid) az alábbi vegyületek bizonyultak hatásosnak: 6.,

7., 8., 9. és 10.

Házilég (Musca domestica) elleni hatás helyi alkalmazással

A vizsgálandó vegyületeket helyileg alkalmaztuk nőstény *Musca domestica*-ra butanolos oldatban önmagában vagy szingergikus vegyülettel (6 μg piperonil-butoxiddal) kombinálva. A legyeket cukros vízzel tápláltuk és a pusztulást 48 óra elteltével határoztuk meg.

1 μg , vagy ennél kisebb mennyiségben (+6 μg piperonil-butoxid) az alábbi vegyületek bizonyultak aktívnak: 3., 4., 7. és 8.

0,2 μg , vagy annál kisebb mennyiségben (+6 μg piperonil-butoxid) az alábbi vegyületek bizonyultak aktívnak: 1., 2., 6., 9. és 10.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek - a képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy $R_6-C\equiv C-$ általános képletű csoport, ahol

R_6 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva és

X_1 jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom - és sóik előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e ,
hogy

a) egy (III) általános képletű, megfelelő alkoholt

- a képletben R_2 jelentése a tárgyi körben megadott - a megfelelő (IIIA) általános képletű aldehiddé oxidálunk, a kapott (IIIA) általános képletű aldehidet egy (a) általános képletű csoport bevezetésére alkalmas vegyülettel - a képletben R_3 , R_4 , R_5 jelentése a fent megadott, és Z_1 jelentése hidroxilcsoport, 1-6 szénatomos alkoxics csoport, halogénatom vagy foszforimidát-észter-csoport [-P(O)-(O-aril)-NH-aril, ahol aril jelentése 6-10 szénatomos arilcsoport] - majd egy H_2NR_1 általános képletű aminnal - a képletben R_1 jelentése a fent megadott - reagáltatjuk, és

b) kívánt esetben egy kapott (I) általános képletű vegyületet ismert módon másik (I) általános képletű vegyületté alakítunk.

2. Az 1. igénypont [✓]szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a (IIIA) általános képletű aldehidet a megfelelő ketál, enoléter vagy acetál savas hidrolízisével vagy a megfelelő nitril redukciójával állítjuk elő.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kiindulási vegyületként olyan (III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében Q_2 jelentése (b) általános képletű csoport, ahol Q jelentése fenil-, piridil-, tienil- vagy naftilcsoport, vagy szubsztituált fenil-, piridil-, tienil- vagy naftilcsoport.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a megfelelő ketál, enoléter, acetál vagy nitril vegyületben Q_2 jelentése (b) általános képletű csoport, amelyben Q jelentése fenil-, piridil-,

tienil- vagy naftilcsoport, vagy szubsztituált fenil-, piri-
dil-, tienil- vagy naftilcsoport.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy az (a) általános képletű cso-
port bevitelére alkalmas vegyületet úgy választjuk meg, hogy
abban R_2 , R_3 , R_4 és R_5 jelentése hidrogénatom, metilcsoport
vagy fluoratom.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy kiindulási vegyületként olyan
(III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelynek
képletében Q_2 jelentése (b) általános képletű csoport, ahol X_1
jelentése fluor- vagy klóratom.

7. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy kiindulási vegyületként olyan
(III) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelynek kép-
letében Q_2 jelentése (b) általános képletű csoport, ahol X_1
jelentése fluor- vagy klóratom.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy H_2NR_1 általános képletű ve-
gyületként olyan vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében
 R_1 jelentése izobutil-, 1,2-dimetil-propil-, 1,1,2-trimetil-
propil-, 2,2-dimetil-propil-, 2-metil-prop-2-enil- vagy (2-me-
til-1,3-dioxán-2-il)-metil-csoport.

9. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás az (I)
általános képletű vegyületek szűkebb körét képező (II) álta-
lános képletű vegyületek - a képletben
 Q_a jelentése szubsztituált fenilcsoport vagy piridilcso-
port,

X_{1a} jelentése hidrogénatom, fluor- vagy klóratom;
 R_{2a}, R_{3a}, R_{4a} és R_{5a} jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkötéssel, hogy legalább egyikük jelentése hidrogénatom, és
 R_{1a} jelentése hidrogénatom vagy 1-6 szénatomos szénhidrogén-csoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva -
 és sóik előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e ,
 hogy kiindulási vegyületként olyan (III) általános képletű vegyületeket és reaktánsokat alkalmazunk, amelyek képletében Q, X₁, R₂, R₃, R₄, R₅ és R₁ jelentése a tárgyi körben Q_a, X_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, R_{4a}, R_{5a} és R_{1a} jelentésére megadott.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás

(-)-(2E,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-dibrom-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
 -amid;

(-)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1R,2S)-cisz-2-(3,4-dibrom-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
 -amid;

(+)-(2E,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-dibrom-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
 -amid;

(+)-(2E/Z,4E)-N-(2-metil-prop-2-enil)-5-[(1S,2R)-cisz-2-(3,4-dibrom-fenil)-r-1-fluor-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-
 -amid;

(+)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1S,2R)-cisz-(3,4-diklór-fenil)-r-1-
-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-fenil)-r-1-
-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-(S-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-
-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E,4E)-N-(R-1-metil-propil)-5-[(1R,2S)-cisz-(3,4-diklór-
-fenil)-r-1-klór-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid;

(-)-(2E/Z,4E)-N-izobutil-5-[(1S,2R)-transz-2-(3,4-dibróm-
-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid; vagy

(+)-(2E/Z,4E)-N-izobutil-5-[(1R,2S)-transz-2-(3,4-dibróm-
-fenil)-ciklopropil]-3-metil-penta-2,4-dién-amid

előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a
megfelelően szubsztituált kiindulási vegyületeket alkalmazzuk.

11. Inszekticid vagy akaricid készítmények, a z -
z a l j e l l e m e z v e , hogy hatóanyagként egy (I)
általános képletű vegyületet - a képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált
biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik
gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz,
amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom,
mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva
lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy
egy $R_6-C\equiv C-$ általános képletű csoport, ahol

R_6 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4
szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom,
vagy hidrogénatom;

R_2, R_3, R_4 és R_5 jelentése azonosan vagy eltérően hidrogén-

- atom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkövetéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;
- R₁ jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva és
- X₁ jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom - vagy annak sóját tartalmazzák hordozó- vagy hígítóanyagokkal elegyítve.

12. Szinergikus peszticid készítmények, amelyek egy (I) általános képletű vegyületet - a képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy R₆-C≡C- általános képletű csoport, ahol

R₆ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

R₂, R₃, R₄ és R₅ jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkövetéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

R₁ jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxics csoporttal van szubsztituálva és

X₁ jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom - vagy annak sóját, egy (I) általános képletű vegyület hatását fokozó vegyületet, valamint hordozó- vagy hígítóanyagot tartalmaznak.

13. Peszticid készítmények, amelyek hatóanyagként egy (I) általános képletű vegyületet - a képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy R₆-C≡C- általános képletű csoport, ahol

R₆ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

R₂, R₃, R₄ és R₅ jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkövetéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

R₁ jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoport-

tal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva és

X₁ jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom - vagy annak sóját és egyéb peszticid vegyületeket tartalmaznak.

14. Eljárás kártevők irtására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a kártevővel fertőzött környezetre egy (I) általános képletű vegyületet - a képletben

Q jelentése monociklusos aromás gyűrű, vagy kondenzált biciklusos gyűrűrendszer, amelyben legalább az egyik gyűrű aromás és amely 9 vagy 10 gyűrűatomot tartalmaz, amelyekből egy nitrogénatom lehet és a többi szénatom, mindegyik gyűrűrendszer adott esetben szubsztituálva lehet, vagy Q jelentése dihalogén-vinil-csoport, vagy egy R₆-C≡C- általános képletű csoport, ahol

R₆ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, tri(1-4 szénatomos)-alkil-szilil-csoport, halogénatom, vagy hidrogénatom;

R₂, R₃, R₄ és R₅ jelentése azonosan vagy eltérően hidrogénatom, halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy 1-4 szénatomos halogén-alkil-csoport, azzal a megkövetéssel, hogy legalább egyikük hidrogénatomot jelent;

R₁ jelentése hidrogénatom vagy 1-8 szénatomos szénhidrogéncsoport, amely adott esetben dioxalanilcsoporttal, halogénatommal, cianocsoporttal, trifluor-metil-csoporttal, trifluor-metil-tio-csoporttal, vagy 1-6 szénatomos alkoxicssoporttal van szubsztituálva

és

X₁ jelentése hidrogén-, fluor- vagy klóratom -
vagy annak sóját alkalmazzuk peszticid hatást kifejtő meny-
nyiségben.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy a fertőzött környezet egy
állat.

16. A 14. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy a fertőzött környezet fa vagy
növény.

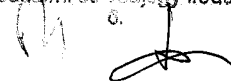
17. A 14. igénypont szerinti eljárás, a z z a l
j e l l e m e z v e , hogy a fertőzött környezet raktá-
rozott termék.

+ 2 rajzlap



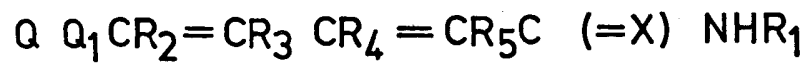
A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

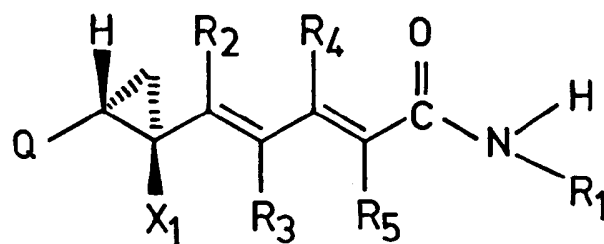


Aktaszámunk: 76405-1748 SI

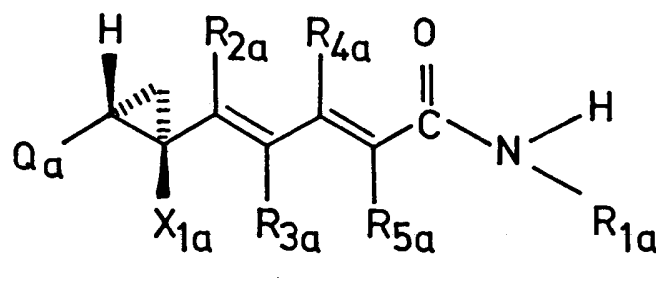
Ügyintézőnk: dr. Kiss Ildikó



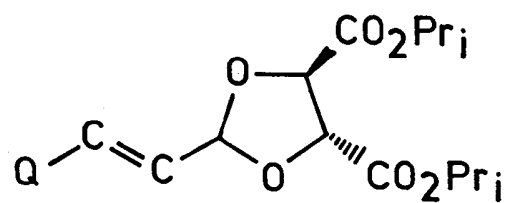
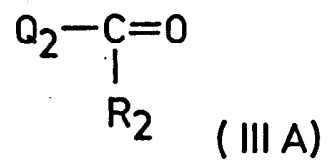
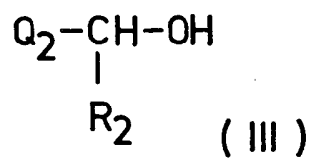
(A)



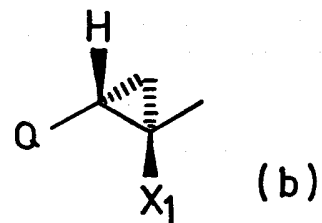
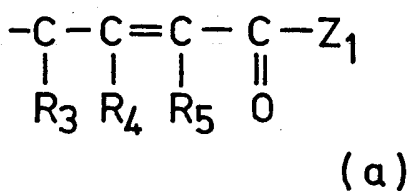
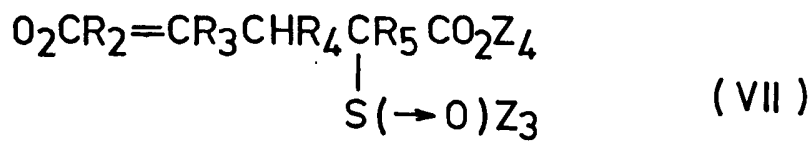
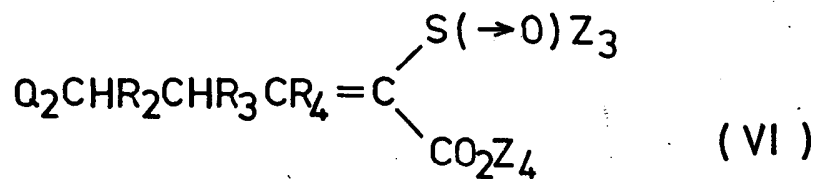
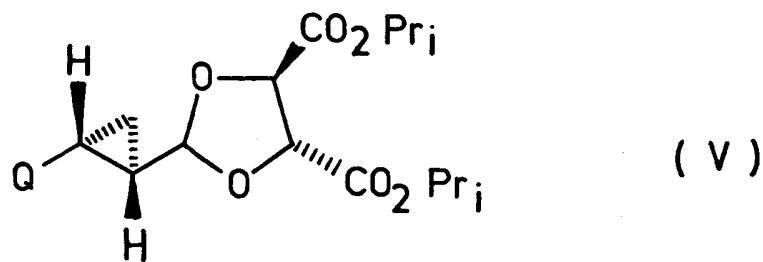
(I)



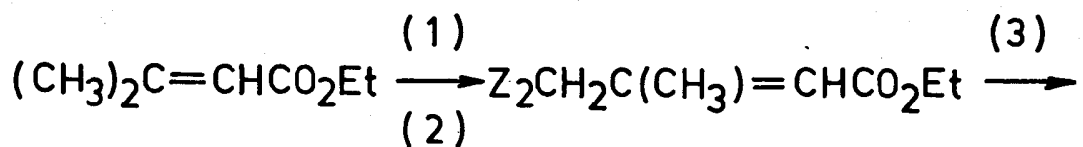
(II)



(IV)



1. reakcióvázlat



→ Wittig / Wadsworth—Emmons reagens